

Abstract of Korean patent laid-open publication No. 96-41438

This invention relates to a method for producing polyvinyl alcohol fiber with excellent heat water resistance, in which a yarn containing an ammonium sulfate crosslinker is subjected to dry heat drawing and then crosslinked.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ D01F 6/14		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년05월01일 10-0182655 1998년 12월 12일
(21) 출원번호 (22) 출원일자	10-1996-0017098 1996년05월21일	(65) 공개번호 (43) 공개일자	특 1996-0041438 1996년 12월 19일

(30) 우선권주장 (73) 특허권자 (72) 발명자	95-122132 1995년05월22일 일본 (JP) 구라레 컴퍼니 리미티드 이즈미 마사노리 일본국 구라시킴시 사카즈 1621 이키미네 도시아키 일본국 오카야마켄 오카야마시 미시마 1640-174 사쿠라기 이사오 일본국 오카야마켄 오카야마시 칙코우신마티 2-38-16 요시나카 유니티 일본국 오카야마켄 오카야마시 가이간도리 2-1-36-6
(74) 대리인	이병호, 최달용

심사관 : 박영준

(54) 폴리비닐알콜계 섬유 및 이의 제조방법

요약

본 발명은, 분자간 가교결합이 횡단면 전체에 걸쳐서 충분하게 일어난, 피로저항성이 우수한 폴리비닐알콜계 섬유에 관한 것이다.

폴리비닐알콜계 섬유의 겔 탄성 모듈러스는 0.05×10^{-3} 내지 8.0×10^{-3} g/cm³ · dr이고, 고온수 수축율(Wsr)이 10%이상이며, 강도가 4g/d 이상이다.

명세서

[발명의 명칭]

폴리비닐 알콜계 섬유 및 이의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 피로저항성이 우수하고 타이어, 호스 및 컨베이어 벨트와 같이 장시간 고온에서 사용되는 고무제품용과 플라스틱 및 시멘트용 강화재로서 적합하게 사용되는 폴리비닐 알콜계(이하 PVA로서 지칭됨) 섬유, 이의 제조방법 및 이러한 섬유로 강화된 오일 브레이크 호스에 관한 것이다.

편리하게는, PVA 섬유는 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리아크릴로니트릴 섬유에 비해 강도 및 모듈러스가 높기 때문에 산업 재료용 섬유로서 광범위하게 사용된다.

최근, 일본국 공개특허공보 제(소)59-130314호 및 일본국 공개특허공보 제(소)61-108711호에는, 강도와 모듈러스가 개선된 PVA 섬유를 수득하는 방법이 기재되어 있으며, 고강도 및 고모듈러스 PVA 섬유가 이러한 방법에 의해 수득될 수 있으나, 일부 적용분야에서 요구되는 특성인 피로저항성이 높은 PVA 섬유는 이러한 방법으로는 수득할 수 없다.

한편, 최근에는 PVA 섬유에 대한 다수의 개발이 피로저항성의 개선에 대해 이루어지고 있는데, 예를 들면, 일본국 공개특허공보 제(평)1-156517호, 일본국 특허공보 제(평)1-207435호, 일본국 공개특허공보 제(평)2-133605호 및 일본국 공개특허공보 제(평)2-84587호에는 이러한 개선 방법이 제안되어 있다. 이들 공보에는 PVA 섬유를 예폭시 화합물, 이소시아네이트 화합물, 유기 퍼옥사이드, 카복실산, 인산 및 염산과 가교결합시킴으로써 고무 생성물의 피로저항성을 개선시키는 기술이 기재되어 있다.

그러나, 본 발명의 발명자들은 이러한 기술의 효과를 확인하기 위해 이들 기술을 시험한 결과, 가교결합제로 처리한 PVA 섬유를 건열 연신시키거나 건열 연신시킨 PVA 섬유를 가교결합제로 처리한 다음 건조시키고 열처리하는 기술로는 피로저항성이 충분한 PVA 섬유를 생성시킬 수 없다고 결론지었다. 상세하게는, 일반적으로 PVA 섬유는 이의 분자구조내에 친수성 하이드록실 그룹을 가지며, 따라서 일반적으로 PVA 섬유는 용상 습윤성이지만 연신비가 높은 경우 연신비에 따라 PVA 섬유의 표면 위의 하이드록실 그룹이 섬유의 외부로부터 내부로 배향하게 된다. 결과적으로, PVA 섬유의 특성이 소수성으로 변하므로 가교결합제 용액이 섬유의 표면위에 균일하게 수용되지 않는다. 이에 따라 PVA가 가교결합되는 섬유의 상

당 부분이 충분한 정도로 우수한 피로저항성을 가짐에도 불구하고 성유의 전체 피로저항성은 불충분하게 개선된다.

이들 방법에 따라, 비교적 충분한 가교결합이 성유의 표면층에 형성되지만, 가교결합이 성유의 중심에 침투되지 않으므로, 성유의 중심 부분의 피로저항성은 불량한 상태로 남아있고 성유의 전체적인 피로 특성은 불충분하게 개선된다.

일본국 특허공보 제(평)2-249705호에는, PVA 성유의 코드를 가교결합제로 후 처리하여 성유의 표면위에 가교결합 구조를 형성시키거나, 아니면 가교결합제를 방사원액 또는 방사속에 가하여 성유의 내부에 침투시킨 다음 PVA를 가교결합시킴을 특징으로 하여, 기계역학적 타이어 강화용 코드로서 사용되는 PVA 성유의 피로저항성을 개선시키는 기술이 기재되어 있다.

그러나, 방사원액에 가해진 가교결합제가 방사속에 누출되고, 방사속에 가해진 가교결합제는 방사속이 방사원액으로부터 탈용매화하는 작용 때문에 성유의 중심에서 충분한 정도의 가교결합구조를 형성할 수 없으므로, 양 방법은 피로저항성의 현저한 증가에 기여할 수 없다.

본 발명의 기술적 목적은 성유 강도가 높고 피로저항성이 우수하고 고온 대기에서 사용되는 고무 제품, 플라스틱 및 시멘트를 강화시키기 위한 산업용 재료로서 적합하게 사용되는 PVA 성유를 높은 생산성으로 제조하는 방법 및 이러한 성유로 강화된 오일 브레이크 호스의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 겔 탄성 모듈러스는 0.05×10^{-3} 내지 $8.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{dr}$ 이고 고온수 수축율(Wsr)이 10%이상이고 강도가 4g/d 이상인 PVA 성유를 제공하며, 본원에서 후술되는 방법은 이러한 PVA 성유를 제조하는데 적합한 것으로 밝혀졌다. 이러한 방법에서, 가교결합제는 방사원액에 가해지고, 이 원액은 건식 방사되며, 수득된 필라멘트를 건열처리하면 가교결합이 형성되는데, 상세하게는 이러한 PVA 성유의 제조방법은 폴리비닐 알콜계 중합체를 기준으로 하여 0.025 내지 0.4중량%의 황산암모늄을 함유하는 폴리비닐 알콜계 중합체의 용액을 건식 방사하여 건조시킨 다음, 생성된 성유를 연신 온도 100℃ 내지 210℃, 연신장력 0.7g/d 이상 연신비 7이상, 및 $3.25 \leq \log X - \log T \leq 3.45$ (여기서, X는 중합체의 중합도이고, T는 열연신기에서의 체류시간이다)의 조건에서 연신시키고, 210℃ 이상의 온도에서 열처리하여 가교결합을 유도시킴을 포함한다.

PVA 성유에 피로저항성을 부여하기 위해, 피로가 적용될 때 성유 구조 응집체가 파괴되는 무정형 영역을 가교결합시켜야 한다. 가교결합도의 수치적인 표현은 겔 탄성 모듈러스이다. 겔 탄성 모듈러스의 측정 과정은 본원 명세서에서 나중에 설명한다.

영화아연의 수용액은 PVA를 위한 강력한 용매이고 PVA 성유를 용이하게 용해시킨다. PVA 분자를 가교결합시키는 경우, PVA의 결정자는 영화아연의 수용액에서 용해되지만, 성유는 가교결합의 망상 구조 때문에 전체적으로 용해되지 않고 수축하여 겔을 형성한다. 인장 응력에 반응하는 겔의 팽창 거동은 후크(Hook)의 법칙을 따른다. 본 발명에서 명시되는 겔 탄성 모듈러스는 스프링 상수에 상응한다.

본 발명에 따르는 PVA 성유의 겔 탄성 모듈러스는 0.05×10^{-3} 내지 $8.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{dr}$, 바람직하게는 0.1×10^{-3} 내지 $4.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{dr}$ 보다 바람직하게는 0.4×10^{-3} 내지 $3.0 \times 10^{-3} \text{ g/cm} \cdot \text{dr}$ 이다.

겔 탄성 모듈러스가 과도하게 낮으면 가교결합구조가 불충분하게 생성되기 때문에 피로저항성이 불충분해지고, 겔 탄성 모듈러스가 과도하게 높으면 연신력과 분자 운동이 둘 다 감소되기 때문에 인장 강도와 피로저항성이 감소된다.

가교결합 구조가 성유의 내부로부터 형성되어야 하며, 가교결합 분포는 고온수 수축율(이하, Wsr이라고 함)에 의해 수치적으로 표현된다. PVA 성유의 근저 말단에 극소 중량을 매달아서 비등수에 침지시키면, 이 성유의 무정형 영역이 팽윤 및 수축하는데, Wsr은 이러한 수축율(%)로 나타낸다. 극소 중량은, 예를 들면, 2mg/d의 중량이다.

고온수 수축율(Wsr)은 가교결합도와 분포도에 따라 변하는데, 즉 가교결합제의 함량, 온도, 시간 및 건열연신비와 같은 여러 조건이 관여하며, Wsr은 10%이상 이어야 한다. Wsr이 과도하게 적으면 성유의 내부에 가교결합구조가 불충분하게 형성되기 때문에 피로저항성이 불충분해진다. 성유의 우수한 특성을 위해, Wsr은 50% 내지 85% 보다 바람직하게는 65% 내지 80%이다.

본 발명의 PVA 성유는 성유가 연신되어 충분한 정도로 가열됨에도 불구하고 가교결합이 성유의 내부로부터 분포되므로 10%이상 정도의 높은 Wsr 수치를 갖는다. Wsr 수치가 높은 성유는 수축응력 수준이 매우 낮기 때문에 실제 용도로 문제가 없고 강화재로서 우수한 성능을 발휘한다.

기존의 널리 공지된 PVA 성유는 충분한 연신 및 열처리를 통해 제조되고 충분한 분자 배향 및 높은 결정성을 가지므로 Wsr 수치가 4.5%이하 정도로 낮고, 피로저항성이 높도록 고안된 기존의 공지된 PVA 성유는 가교결합이 성유의 표면에만 분포되므로 Wsr 수치가 5%이하로 낮다. 가교결합이 성유의 중심부에 충분하게 형성되지 않는 경우, 무정형 영역은 성유가 수축되기 전에 용해되어 수축응력과 고온수 수축력을 둘 다 감소시킨다.

일본국 공개특허공보 제(평)5-263311호 및 일본국 공개특허공보 제(평)5-163609호는 PVA 성유의 내부에 가교결합반응을 침투시키는 방법이 기재되어 있으며, 이러한 공보에 기재된 방법은 선행 방법에 비해 가교결합의 침투를 개선시킨다. 이들 개선된 방법에 있어서, PVA 용액을 습식 방사시켜 습식 방사된 미가공성유로 지칭되는 것을 형성시키고, 가교결합제, 전형적으로는 알데히드 화합물을 습식 방사된 미가공성유의 내부에 침투시킨 다음 가교결합반응을 수행하지만, 실제로는 알데히드 화합물을 성유의 내부에 침투시키므로써 가교결합반응을 일으키기는 어렵고, 어떤 경우에는 성유 표면이 가교결합제로도 과도하게 가교결합되거나, 아니면 성유의 내부가 충분하게 가교결합되지 않으므로 겔 탄성 모듈러스 및 고온수 수축율을 만족스럽게 명시하기는 어렵다.

PVA 중합체가 본 발명의 성유에 사용되므로, 점도 평균 중합도가 1000 내지 5000, 바람직하게는 1500 내

지 3500인 PVA 중합체가 가교결합 형성 및 유용성의 견지에서 사용된다.

공중합체의 형태로 약 10몰%의 양으로 에틸렌 단량체 및 이타콘산 단량체와 같은 폴리비닐-알콜 단위보다 비닐 그룹을 갖는 기타 단량체 단위를 함유하는 PVA 중합체가 사용될 수 있다. 비누화도가 98몰% 이상인 PVA 중합체가 우수한 섬유 특성을 위해 바람직하게 사용된다.

가교결합제에 첨가된 방사 원액을 건식 방사하고, 수득된 필라멘트를 건열연신시킨 다음 가교결합반응시키는 제조방법이 본 발명의 효율적인 섬유 제조방법이다. 섬유 제조의 상세한 내용은 본원에서 후술될 것이다.

PVA 중합체 침을 수세하고 온수에서 팽윤시키고 탈수제를 사용하여 탈수시킨다. 탈수화 함수 침은 수분 함량이 소정치를 얻을 때까지 컨디셔닝시킨다.

가교결합제는 컨디셔닝 단계, 가열조건하에 함수 침을 혼련시켜 원액을 제조하는 단계 및 압출기내에서 방사하기 직전의 단계 중의 임의의 단계에서 첨가될 수 있다. 가교결합제를 균질분포시킨다는 관점에서, 가교결합제는 컨디셔닝 단계에서 가하는 것이 바람직하다.

방사원액에서 PVA 농도는 중합체의 중합도에 따라 좌우되기는 하지만 일반적으로 바람직하게는 30 내지 60중량%이다. 압출 직전의 방사원액의 온도는 125 내지 180℃의 온도가 바람직하고, 이 온도는 방사원액에 가해지는 가교결합제를 거의 분해시키지 않는다.

황산암모늄이 가교결합제로서 바람직하게 사용된다. 황산암모늄은 암모니아가 고온 열처리 조건하에서 암모늄 염으로부터 방출된 후에만 효과적이 된다. 그러므로, 가교결합반응은 방사 및 연신 도중에 실질적으로 억제된다. 그러므로, 가교결합구조가 연신 후에 섬유에 형성되고, 이로써 내부에 가교결합 구조가 충분히 형성된 고강도 섬유가 수득된다.

내부에 가교결합된 구조를 갖는 섬유는 높은 연신비를 적용해야 하는 어려움이 있으므로, 이러한 섬유를 연신시키는 경우, 섬유의 내부 구조는 파괴되고 섬유 강도는 심각하게 감소된다. 그러므로, 고강도 섬유를 수득하기 위해, 높은 연신비로 연신된 후에 가교결합된 구조를 형성시켜야 하며, 가교결합제로서 황산암모늄의 사용은 이러한 가교결합의 형성을 실현시킨다.

4g/d이상의 섬유강도가 요구되며, 바람직하게는 6g/d이상, 보다 바람직하게는 8g/d이상이다. 저강도 섬유는 강화재로서 충분한 정도로 효과적이지 못하다. 피로저항성은 60%이상, 보다 바람직하게는 80%이상이다.

황산암모늄은 방사원액에서 거의 중성이므로, 염산 및 인산과 같은 가교결합제와는 달리 압출기, 방사원액용 파이프 및 노즐 판과 같은 금속 부재의 부식을 일으키지 않으면서 사용되며, 이러한 이유로 인해 황산암모늄이 공정 적응력의 견지에서도 우수하다.

황산암모늄은 0.025 내지 0.4중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.3중량%의 양으로 PVA 중합체에 첨가된다.

PVA 중합체의 중합도는 가교결합반응과 밀접하게 연관되며, 장쇄 분자로 인해 중합도가 높은 PVA 중합체의 경우 낮은 함량의 황산암모늄으로도 우수한 피로저항성을 부여하도록 가교결합구조를 형성시키기에 충분하나, 중합도가 낮은 PVA 중합체의 경우 충분한 피로저항성을 부여하기 위해서는 가교결합제의 함량이 높아야만 한다. 그러나, 황산암모늄의 함량이 높으면 가교결합 반응속도가 지나치게 빨라져서 속도 조절이 어려워진다.

황산암모늄 이외의 가교결합제가 황산암모늄과 함께 사용될 수 있으며, 특히 인산암모늄이 가교결합제로서 황산암모늄과 함께 바람직하게 사용된다. 인산암모늄은 암모니아가 고온열처리 조건하에 암모늄 염으로부터 방출된 후에만 가교결합제로서 유효해지며, 방사원액에서 거의 중성이므로 인산암모늄은 황산암모늄과 마찬가지로 효과적이다.

인산암모늄이 가교결합제로서 단독으로 사용되는 경우, 가교결합반응이 매우 서서히 진행되므로 충분한 가교결합구조를 형성시키기 위해서는 인산암모니아를 높은 비율로 사용하는 것이 바람직한데, 이러한 상황에서는 다량의 암모니아 방출로 인해 섬유 속에서 기포가 형성되어 섬유 특성이 불량해 질 수 있다.

상술한 바와 같이, 인산암모늄은 특히 연신력이 가교결합도에 의해 심각하게 영향을 받은 상황에서 황산암모늄과 함께 사용되는 것이 바람직하며, 인산암모늄은 가교결합을 서서히 진행시키기 때문에 효과적으로 사용된다.

예를 들면, 중합도가 1000 내지 2500인 PVA 중합체의 경우, 황산암모늄을 인산암모늄과 배합해서 사용하는 것이 특히 효과적이다.

반응 속도의 조절과 섬유 특성의 견지에서, 황산암모늄을 인산암모늄과 50:50 내지 80:20, 특히 55:45 내지 70:30의 배합비로 사용하는 것이 바람직하다. 이들 두 가지 가교결합제의 총량은 가교결합 반응성과 섬유 특성의 견지에서 PVA 중합체의 중합에 대해 0.05 내지 0.5중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.4 중량%이다.

건식 방사는 섬유를 제조하기 위한 방사방법으로서 사용된다. 가교결합제를 함유하는 원액을 방사하기 위해, 습식방사 또는 건습식 방사가 사용되는 경우, 가교결합제는 응고욕과 탈용매화 욕에 누출되며, 이러한 누출로 말미암아 섬유의 내부에 가교결합구조가 불충분하게 형성된다.

한편, 건식 방사는 방사원액이 공기와 같은 기체 대기에 압출되어 원액내 물이 건조에 의해 제거되므로 가교결합제가 누출되지 않는다. 가교결합제는 표면층 뿐 아니라 섬유의 내부에도 잔존한다.

방사원액은 통상적인 조건을 사용하여 건식 방사하고, PVA 중합체 함유 방사 원액을 노즐 판을 통해 기체 대기로 압출한다. 공기가 기체 대기로 사용되고, 기체 대기의 온도는 일반적으로 60 내지 90℃이다.

노즐 판으로부터 압출되는 필라멘트는 제1 롤러에 수거되어 그대로 건조된다. 건조를 위해, 이들 필라멘

트를 열판, 열 롤러 또는 가열된 공기 영역을 통해 주형시킨다. 필라멘트는 단계적으로 건조시키는 것이 바람직하며, 예를 들면 80 내지 95℃의 온도에서 제1단계, 100 내지 120℃의 온도에서 제2단계, 그리고 120 내지 140℃의 온도에서 제3단계로 건조시킨다. 이와 같이 단계적인 건조 조건을 적용하면 필라멘트가 건조 조건에서 서로 정착하는 것을 방지할 수 있다. 가교결합 반응을 억제하기 위한 건조 온도는 200℃ 이하, 바람직하게는 140℃ 이하이다.

건조된 필라멘트를 연신시켜 강도를 포함하는 각종 특성을 개선시키며, 이때 실질적으로 가교결합반응을 일으키지 않으면서 연신시켜야 한다.

가교결합된 구조가 연신공정 이전 또는 연산공정 도중 형성되는 경우, 강도가 불충분해지면서 높은 연신비가 적용될 수 없을 뿐만 아니라 섬유 연신시 필라멘트가 파단되면서 이전에 형성된 가교결합 구조가 파단되고 연신공정 도중에 보풀이 생성된다.

상술한 설명으로부터, 연신조건으로서 바람직한 것은 연신온도가 100℃ 내지 210℃이고, 연신장력이 0.7g/d 이상이며, 연신비가 7이상이고, $3.25 \leq \log X - \log T \leq 3.45$ (여기서, X는 중합도이고, T는 열연신기에서의 체류시간이다)이다.

연신온도는 100℃ 내지 210℃, 바람직하게는 130 내지 205℃이다. 연신온도가 과도하게 높으면 가교결합반응이 일어나서 섬유 성능의 손상 없이 높은 비율로 연신시키는데 어려움이 있는 반면, 연신온도가 과도하게 낮으면 높은 비율로 연신시키는데 어려움이 있다.

열 연신을 위해, 미연신 필라멘트를 열 롤러 및 열판과 같은 가열기와 접촉시키는 가열방법, 가열 매체 중에서의 가열방법, 고온 공기류에서의 가열방법 및 고주파 가열방법이 사용될 수 있다.

연신 장력은 0.7g/d 이상, 바람직하게는 0.8g/d 이상이다.

연신장력이 과도하게 낮으면, 가교결합반응이 진행되지 않으면서 단시간내에 완전히 연신시키는데 어려움이 있게 된다.

연신비는 7 이상, 바람직하게는 8 이상, 보다 바람직하게는 10 이상이다. 연신비가 과도하게 낮으면 섬유 강도가 불충분해진다.

섬유의 연신력은 PVA 중합체의 중합도와 밀접한 연관이 있으며, 높은 중합도는 체류시간이 길고 필라멘트의 온도가 연신될 정도로 충분히 높아야 한다는 연신 조건을 필요로 한다. 그러나, 가교결합체를 함유하는 섬유의 열연신기에서의 체류시간이 과도하게 길면 가교결합반응이 열연신 이전에 진행되기 때문에 연신시키기 어려워진다.

중합도가 낮은 중합체가 사용되는 경우, 가교결합의 형성은 연신력에 큰 영향을 미치며, 열연신기에서의 체류시간이 짧아야 하고, 중합도가 높은 중합체에 비해 연신력이 높기 때문에 열연신기에서의 체류시간이 짧아도 연신시키기에 충분하다.

본원에서 상기 설명으로부터, 연신력 및 가교결합의 관점에서 중합체의 중합도 및 열연신기에서의 체류시간을 조정할 필요가 있으며, 이에 따라 $(\log X - \log T)$ 는 3.25 내지 3.45보다 바람직하게는 3.30 내지 3.40이다.

본 발명에서 지정한 $(\log X - \log T)$ 의 범위 이외에도, 열연신기에서의 체류시간이 중합체의 중합도에 대해 과도하게 긴 경우, 가교결합된 구조가 연신의 종결 전에 형성되어 높은 비율로 연신시키는데 어려움이 있게 되며, 또한 섬유의 내부 구조가 파괴되어 연신 도중에 필라멘트가 파괴되며, 한편 열연신기에서의 체류시간이 중합체의 중합도에 대해 과도하게 짧은 경우, 필라멘트의 온도가 불충분하게 상승하여 섬유 성능이 불충분하게 개선되기 전에 필라멘트가 연신되며, 또한 연신 필라멘트로 파괴로 인한 보풀 생성과 단일 필라멘트의 파괴가 일어날 수 있다.

본원에서 열연신기에서의 체류시간은, 섬유가 가교결합반응 개시 온도보다 낮은 온도 조건하에서 열연신기에 체류하는 동안의 시간을 의미하며, 상세하게는 체류시간은 가교결합반응 개시 온도보다 낮은 온도 조건하에서 열연신기의 길이(m)를 연신 공급 속도(m/min)로 나눈 값이다.

섬유를 이러한 조건하에 연신시킨 다음, 황산암모늄의 분해 온도보다 조금 낮은 온도(210℃ 미만)에서 연신 공정을 종결한 다음, 섬유를, 황산암모늄이 분해되어 암모니아를 방출하는 온도인 210℃ 이상의 온도 범위에서 열처리(연신 열처리 및/ 또는 미연신 열처리 및/ 또는 열수축 처리)한다.

이러한 조건에서 섬유를 열처리하는 도중, 섬유에 함유된 황산암모늄(인산암모늄)이 분해되어 암모니아를 방출하고, 잔여 무기 염이 PVA 중합체의 탈수화 반응을 수반하면서 라디칼 가교결합 반응을 유도하여 PVA 중합체를 가교결합시킨다. 열처리 온도가 과도하게 낮으면 가교결합제가 거의 분해되지 않아서 가교결합 구조가 형성되지 않는다. 열처리온도는 PVA 분해의 억제관 관점에서 250℃ 이하, 바람직하게는 240℃ 이하이다.

열처리는 미연신 열처리, 연신 열처리 및 열수축처리 중의 하나이거나 다수의 열처리의 조합일 수 있다.

가교결합 개시 온도보다 낮은 온도 조건하에서 연신(비가교결합 연신)을 실질적으로 종결시키는 것이 바람직하며, 비가교결합 연신의 %는 전체 연신비의 70%이상, 보다 바람직하게는 80%이상이다. 가교결합 개시 온도보다 높은 온도 조건하에서 약하게 연신시키면 섬유 성능이 보다 개선된다.

가교결합된 연신에서, 열처리온도는 바람직하게는 210℃ 이상이고, 240℃를 초과하지 않는다. 이러한 온도 범위에서 약하게 연신시키는 단계는 가교결합된 구조의 존재로 인해 연신 방해물 없이 수행되며, 섬유 성능이 보다 개선된다. 가교결합된 연신은 바람직하게는 제2단계 연신에서 보다 높은 온도를 사용하여 단계적으로(바람직하게는 2단계로) 수행하며, 특히 2단계 연신에서 제2단계 연신의 온도는 제1단계 연신에서의 온도보다 바람직하게는 5 내지 20℃ 더 높다.

전체 연신비는 7 이상, 바람직하게는 9 이상이다.

비가교결합 연신과 가교결합 연신이 연속적으로 수행되는 경우, 열처리온도와 연신장력의 조절은 연신 필라멘트의 함성 분자 운동으로 인해 필라멘트의 연신 장력과 연신 온도의 감소를 방지하여 분자간 교락을 감소시키고 중합체 분자간 슬립핑(slipping)을 일으키는데 있어서 매우 중요하다. 연신장력은 사 데니어에 대해 0.7 내지 2g/d, 바람직하게는 0.8 내지 1.8g/d이며, 연신온도는 바람직하게는 235℃ 이하이다.

가교결합 개시온도보다 낮은 온도에서 연신되는 비가교결합된 섬유 및/또는 가교결합 연신된 섬유는 바람직하게는 경화 열처리(열 수축 처리)된다. 열수축 온도는 바람직하게는 열연신의 최대 온도보다 1 내지 10℃ 높은 온도이고, 상세하게는 처리온도는 210 내지 250℃가 바람직하다. 수득 가능한 열수축율은 0 내지 20%의 범위이다. 가교결합 반응이 열연신 도중 종결되지 않는다면, 가교결합 반응은 열수축처리 도중 종결될 수 있으며, 임의로 가교결합 반응이 주로 열 연신 처리 도중 종결되거나, 가교결합 반응이 열 수축 처리 도중에 종결될 수 있다.

열 처리된 섬유가 권사된 후 또는 권사되지 않은 상태에서, 열처리된 섬유는 통상 오일링(oiling) 공정에 공급된다. 본 발명의 공정에서, 알칼리 화합물, 전형적으로는 수산화나트륨을 함유하는 오일링제는 바람직하게는 섬유중의 잔여 황산 및 인산을 중성화시켜 제거하는데 사용된다. 그러나, 알칼리 화합물이 단독으로 암모늄 염을 중화시킬 수 없으며, 대신 암모늄 염이 포르말린과 반응한 다음, 방출된 황산 및 인산을 수산화나트륨으로 중화시킴으로써 섬유를 중화시킨다. 그러므로, 수산화나트륨 및 포르말린을 함유하는 오일링제가 바람직하게 사용된다. 각종 방법이 섬유에 오일링제를 제공하는데 편리하게 사용되며, 통상적인 롤러 접촉 방법이 무난하게 사용된다.

멀티필라멘트의 전체 데니어는 임의적이지만, 전체 데니어는 바람직하게는 100 내지 8000d, 보다 바람직하게는 500 내지 3000d이고, 모노필라멘트의 데니어는 바람직하게는 0.1 내지 1000d, 보다 바람직하게는 1 내지 100d이다.

상술한 방법에 따라, 피로저항성이 우수한 PVA 섬유가 수득된다. 일반적으로 가교결합반응이 진행됨에 따라, 수득된 섬유의 강도는 감소되지만, 사 강도가 4g/d 이상인 섬유가 본 발명의 방법에 따라 수득된다. 본 발명에서 명시된 겔 탄성 모듈러스와 고온수 수축율을 만족시키는 섬유는 방사원액에 가해진 소정량의 가교결합제와 상술한 바와 같은 열처리온도를 적용함으로써 수득된다.

본 발명에 따라 수득된 섬유는 각종 적용물에 사용될 수 있으며, 특히 브레이크 호스의 강화재로서 우수한 성능을 갖는다.

브레이크 호스는 기존의 공지된 방법으로 제조할 수 있으며, 예를 들면, 본 발명에 따라 수득된 PVA 섬유의 사를 트위스팅시킨 다음 레조르시놀-포르말린-라텍스(RFL) 정착제 용액으로 처리하고, 건조 및 열처리한 다음, 수득된 코드(cord)를 꼬아서 강화재를 만들고, 이러한 강화재를 사용하여 브레이크 호스를 제조한다.

[실시예]

본 발명은 실시예를 참조로 하여 상세하게 기술될 것이다.

[강도 g/d, 초기 탄성 모듈러스 g/d]

강도 및 초기 탄성 모듈러스는 JIS L-1013에 따라 측정한다(척(chuck) 사이의 거리는 25cm이고, 신장속도는 30cm/min이며, 12회의 반복 결과를 평균낸다).

[피로저항율%]

1200dr의 사를 트위스팅시켜 20×20회전(turn)/10cm의 트위스트를 갖는 1200dr/ℓ×2의 코드를 수득한다. 피로 시험 샘플은 JIS L-1017-1983, 참조 명세서 3.2.1-A에 따라 제조하고, 이 샘플을 벨트 굴곡 시험에 적용시킨다.

이때, 도르래의 직경은 25mm이고, 샘플은 100℃의 온도에서 반복적으로 30,000회 굴곡되며, 시험전 강도에 대한 강도 보존율을 계산한다.

[겔 탄성 모듈러스 $E \times 10^{-3}$]

가교결합된 샘플 사에 초기 중량 1g을 적하하고, 이를 50℃에서 내지 3분 동안 염화아연의 수용액(염화아연의 농도는 50중량%이다)에 넣어 비가교결합된 부분을 용해시킨다. 이어서, 염화아연의 수용액에서의 수축이 종결된 후 샘플 길이 l_2 를 측정하고, 중량을 2g으로부터 20g으로 연속적으로 변화시키고, 샘플 길이 l_2 를 중량에 대해 개별적으로 염화아연의 수용액에서 측정한다. 구배는 하중 및 샘플 길이를 플롯팅한 그래프로부터 측정하며, 이 구배를 처리전 사 데니어(D)로 나누어서 겔 탄성 모듈러스를 수치화한다. 겔 탄성 모듈러스는 다음 등식에 따라 계산된다.

$$E = W / (l_2 - l_1) \times D (g/cm \cdot dr)$$

[고온수 수축율 Wsr%]

샘플 사의 한쪽 말단에, 사 데니어에 대해 1/500g의 중량(데니어당 2mg)을 적하하고, 이러한 샘플 사를 비등수(100℃)가 장전된 개방 용기 속에 30분 동안 매달고, 수축된 샘플 길이를 측정하고, 수축후 샘플 길이를 수축전 샘플 길이로 나누어서 고온수 수축율을 수치화한다.

[가교결합제의 함량]

연신전 가교결합제를 함유하는 비가교결합된 섬유를 마이크로 질소 분석기를 사용하여 분석하여 질소 함량을 측정하고, 가교결합제의 함량을 계산한다.

[실시예 1]

가교결합제로서 황산암모늄이 PVA 중량을 기준으로 하여 0.05중량% 첨가된 중합도 3300($\log X=3.52$)의 완전 비누화 PVA로 이루어진 함수 과립상 침을 압출기로 처리하여 방사원액을 제조한다.

방사원액을 165℃로 가열하고 직경이 0.1mm인 구멍을 200개 갖는 노즐 판을 통해 70℃의 공기 중으로 압출(즉, 건식 방사)시키고, 필라멘트를 160m/min의 속도로 권사기에 권사한다. 이어서, 연신 공급 속도가 18.0m/min($\log T=0.12$)이고 $\log X-\log Y$ 가 3.40이고 연신 장력이 1.4g/d인 조건하에서 205℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 9.5의 연신비로 연신시키고, 추가로 210℃(6m) 및 230℃(6m)의 2개의 고온 공기 뱃치를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 총 연신비 10.5로 후속적인 열 연신을 수행한 다음, 연속적으로 열연신기의 내부 온도가 245℃로 설정된 열처리 열연신기(30m)를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 이완율 3%의 열 수축처리를 하여 1200dr/200f의 섬유를 수득한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[실시예 2]

가교결합제로서 황산암모늄과 인산암모늄의 60:40 혼합물을 PVA에 대해 0.20중량%로 첨가한 중합도 1700($\log X=3.23$)의 완전 비누화 PVA로 이루어진 함수 과립상 침을 압출기로 처리하여 방사원액을 제조한다.

이 원액을 150℃로 가열하고 직경이 0.1mm인 구멍을 200개 갖는 노즐 판을 통해 70℃의 공기 중으로 압출(즉, 건식 방사)시키고, 필라멘트를 160m/min의 속도로 권사기에 권사한다. 이어서, 연신 공급 속도가 32.4m/min($\log T=-0.13$)이고 $\log X-\log Y$ 가 3.36이고 연신 장력이 0.8g/d인 조건하에서 195℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 10의 연신비로 연신시키고, 추가로 210℃(6m) 및 230℃(6m)의 2개의 고온 공기 뱃치를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 총 연신비 11로 후속적인 열 연신을 수행한 다음, 연속적으로 열연신기의 내부 온도가 245℃로 설정된 열처리 열연신기(30m)를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 이완율 3%의 열 수축처리를 하여 1200dr/200f의 섬유를 수득한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[실시예 3]

가교결합제로서 황산암모늄과 인산암모늄의 55:45 혼합물을 PVA에 대해 0.20중량%로 첨가한 중합도 2400($\log X=3.38$)의 완전 비누화 PVA로 이루어진 함수 과립상 침을 압출기로 처리하여 방사원액을 제조한다.

방사원액을 160℃로 가열하고 직경이 0.1mm인 구멍을 200개 갖는 노즐 판을 통해 70℃의 공기 중으로 압출(즉, 건식 방사)시키고, 필라멘트를 160m/min의 속도로 권사기에 권사한다. 이어서, 연신 공급 속도가 23.4m/min($\log T=0.01$)이고 $\log X-\log Y$ 가 3.37이고 연신 장력이 1.1g/d인 조건하에서 205℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 10의 연신비로 연신시키고, 추가로 210℃(6m) 및 230℃(6m)의 2개의 고온 공기 뱃치를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 총 연신비 11로 후속적인 열 연신을 수행한 다음, 연속적으로 열연신기의 내부 온도가 245℃로 설정된 열처리 열연신기(30m)를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 이완율 3%의 열 수축처리를 하여 1200dr/200f의 섬유를 수득한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 1]

중합도가 1700($\log X=3.23$)인 완전 비누화 PVA를 압출기에서 처리하여 방사원액을 제조하고, 원액을 건식 방사하여, 가교결합제가 첨가되지 않는 점을 제외하고는 실시예 1에서 기술한 바와 동일한 방법으로 미 연신 필라멘트를 형성시킨다.

이어서, 연신 처리 속도가 32.4m/min($\log T=-0.13$)이고 $\log X-\log Y$ 가 3.36이고 연신 장력이 0.6g/d인 조건하에서 70℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 연신비 10으로 연신시키고, 추가로 210℃(6m) 및 230℃(6m)의 2개의 고온 공기 뱃치를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 총 연신비 11로 후속적인 열 연신을 수행한 다음, 연속적으로 열연신기의 내부 온도가 245℃로 설정된 열처리 열연신기(30m)를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 이완율 3%의 열 수축처리를 하고 345.7m/min의 속도로 권사하여 1200dr/200f의 섬유를 수득한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 2]

황산암모늄과 인산암모늄을 60:40의 중량비로 혼합하고, 혼합물을 물에 용해시켜 2000ppm의 수용액을 제조하고, 수용액을 비교 실시예 1에서 수득한 섬유에 적용한 다음 120℃에서 건조시키고 연속적으로 열연신기의 내부 온도가 235℃로 설정된 열처리 열연신기를 통해 필라멘트를 통과시킴으로써 이완율 0%(고정된 길이)의 열 수축처리를 한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

수득된 섬유는 불규칙적으로 가교결합되며, 인장강도, 초기 모듈러스 및 피로저항성이 불량하다.

[비교실시예 3]

가교결합제로서 인산암모늄을 PVA에 대해 0.20중량%로 PVA에 첨가하는 점을 제외하고는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 섬유를 제조한다. 결과는 표 1에 나타내었다.

[비교실시예 4]

중합도가 1700인 완전 비누화 PVA를 사용하여 방사원액을 제조하고, 가교결합제로서 인산을 PVA에 대해 0.20중량%로 첨가하는 점을 제외하고는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 방사원액을 건식 방사하였지만, 원액 내의 가교결합반응으로 인해 방사압력이 상승하기 때문에 압출될 수 없으므로 방사는 불가능하다. 이러한 문제에 대처하기 위해, 방사 온도를 90℃로 낮추고 섬유를 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 제조하였지만, 추측컨대 가교결합구조로 인해 총 연신비는 단지 7.1에 불과하고 수득된

섬유의 사 강도는 2.8g/d로 낮다. 결과는 표 2에 나타내었다.

[비교실시예 5]

중합도가 3300(log X=3.52)인 완전 비누화 PVA를 사용하여, 가교결합제로서 황산암모늄을 PVA에 대해 0.80중량%로 첨가하는 점을 제외하고는 방사 및 연신을 실시예 1에 기재된 바와 동일한 방법으로 수행한다. 그러나, 보풀이 연신과정 도중에 형성되며, 연신비를 8로 변화시켰지만 보풀 형성은 개선되지 않으며, 수득된 섬유의 사 특성 및 사 강도는 불량하다. 결과는 표 2에 제시하였다.

[비교실시예 6]

실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 수득한 미연신 필라멘트를, 연신공급 속도가 24.0m/min(log T=0.00)이고 logX-logY가 3.23이고 연신 장력이 0.8g/d인 조건하에서 195℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 연신비 8로 연신시키는 점을 제외하고는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 처리한다. 연신 필라멘트의 파괴는 상당한 가교결합으로 인해 심각하게 야기되며, 어렵게 수득한 섬유의 성능도 불량하다. 결과는 표 2에 나타내었다.

[비교실시예 7]

실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 수득한 미연신 필라멘트를, 연신공급 속도가 37.0m/min(log T=-0.19)이고 logX-logY가 3.42이고 연신 장력이 0.8g/d인 조건하에서 195℃의 고온 공기욕(열연신기의 길이는 24m이다)을 사용하여, 필라멘트를 연신비 11로 연신시키는 점을 제외하고는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 처리한다.

그러나 연신시 불충분한 가열로 인해 연신 필라멘트의 파괴가 심각하게 야기되며, 어렵게 수득한 섬유의 성능도 불량하다. 결과는 표 2에 나타내었다.

[비교실시예 8]

고온 공기 욕의 온도가 195℃에서 218℃로 변화하는 점(열연신기의 길이는 24m이다)을 제외하고는 실시예 2에 기재된 바와 동일한 방법으로 방사 및 연신을 수행하였지만, 연신 도중 가교결합 구조의 전개로 인해 필라멘트가 거의 연신될 수 없다. 결과는 표 2에 기재하였다.

[비교실시예 9]

중합도가 2400인 PVA를 90℃에서 디메틸 설펜사이드(DMSO)에서 용해시켜 PVA 12중량%를 함유하는 용액을 제조하고, 가교결합제로서 60:40의 비율로 혼합된 황산암모늄과 인산암모늄의 혼합물을 PVA에 대해 0.15 중량%로 첨가하여 방사원액을 제조하고 원액을 구멍이 80개인 노즐을 통해 5℃에서 7:3의 중량비로 메탄올과 DMSO의 혼합물을 포함하는 응고욕내로 건습식 방사한다. 필라멘트를 40℃에서 메탄올중에서 연신비 4로 습식 연신시킨 다음 80℃에서 건조시킨다. 건조된 필라멘트를 분석하면 가교결합제가 검출되지 않는다. 이러한 사실은 가교결합제가 응고욕내로 누출되었음을 나타낸다. 연신된 필라멘트의 피로 저항성은 불량하다. 결과를 표 2에 나타내었다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3
중합도 X	3300	1700	3400	1700	1700	1700
log X	3.52	3.23	3.58	3.23	3.23	3.23
가교 결합제	황산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄	-	황산암모늄/ 인산암모늄	인산암모늄
가교결합제에 존재비	단독으로 사용	60:40	55:45	0	0.20	단독으로 사용
가교결합제의 첨가방법	혼합된 방사	혼합된 방사	혼합된 방사	비평가	열 연신후	혼합된 방사
세류시간T (min)	1.33	0.74	1.03	0.74	-	0.74
log T	0.12	-0.13	0.01	-0.13	-	-0.13
logX-logT	3.40	3.36	3.57	3.36	-	3.36
연신비	9.5	10.0	10.0	10.0	-	10.0
총 연신비	10.5	11.0	11.0	11.0	-	11.0
연장강도	9.3	9.8	9.6	9.7	7.5	9.2
인장 모듈러스	238	222	238	225	200	228
피로저항성	18	68	90	24	42	28
σE × 10 ⁻³	1.5	0.5	0.8	0.0	0.1	0.0
σ ₅₀	78	73	72	4.5	4.5	4.5

[표 2]

	비교 실시예 4	비교 실시예 5	비교 실시예 6	비교 실시예 7	비교 실시예 8	비교 실시예 9
중합도 \bar{M}_n	1700	3000	1700	1700	1700	2100
$\log \bar{M}_n$	3.23	3.52	3.23	3.23	3.23	3.32
가교 결합제	인산	황산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄	황산암모늄/ 인산암모늄
가교결합제의 혼합비	단독으로 사용	단독으로 사용	60/40	60/40	60/40	60/40
가교결합제의 첨가방법	혼합된 방사	혼합된 방사	혼합된 방사	혼합된 방사	혼합된 방사	혼합된 방사
제류시간 T (min)	0.74	1.33	1.00	0.58	0.74	1.01
$\log T$	-0.13	-0.12	0.00	-0.24	-0.13	0.01
$\log \bar{M}_n - \log T$	3.36	3.40	3.23	3.47	3.36	3.37
연신비	0.4	8.0	8.0	10.0	1.5	11.0
중 연신비	7.1	9.0	9.0	11.0	1.7	12.5
인장강도	2.8	3.8	2.9	3.3	0.7	13.0
인장 모듈러스	122	182	131	198	125	258
피로저항성	42	53	45	40	62	30
계 $E \times 10^{-9}$	0.9	2.0	1.0	0.3	0.8	0.0
\bar{M}_{SR}	85	96	87	68	75	3.5

[실시예 4]

실시예 1 내지 3에서 수득된 PVA사(1200d/200f)를 트위스팅하여 90회전/m의 트위스트를 갖는 코드를 제조하고, 코드를 후술되는 RFL에 침지시킨 다음, 110℃에서 2분동안 건조시키고, 160℃에서 2분 동안 열처리한다(RFL 흡수율은 5%이다).

(RFL 용액 제법)

용액 A: 물 300중량부

레조르시놀 11중량부

포름알데히드(37%) 24중량부

수산화나트륨의 수용액(10%) 11중량부

상술한 A 용액을 25℃에서 6시간 동안 시효 경과처리한다.

용액 B: SBR 라텍스 130중량부

비닐피리딘 개질된 SBR 라텍스 130중량부

물 260중량부

상술한 용액 B를 시효 경과처리된 용액 A와 혼합하고, 혼합물을 25℃에서 16시간 동안 시효처리한다. SBR은 스티렌-부타디엔 고무의 약어이다.

이어서, SBR 고무를 내부 고무층으로서 외부 직경이 3.2mm인 맨드릴에 압출시키고, 1200d의 2개의 처리된 코드의 이중 코드를 제1 섬유 강화층으로서 내부 고무층 위에 캐리어(carrier)로 꼰다.

다음에, 두께가 0.2mm인 쿠션 고무(중간 고무층)를 권사한 후, 1200d의 3개의 처리된 코드의 3중 코드를 24의 캐리어와 꼬아서 제2 섬유 강화층을 형성시키고, 에틸렌-프로필렌 고무를 압출시켜 표면 고무층을(고무층 바깥쪽에) 형성시켜서 표면 피복층으로 피복된 튜브를 형성한다.

이어서, 튜브를 150℃의 증기 대기에서 경화시킨 후, 튜브를 300mm 길이로 절단하고, 금속 고정물을 양쪽 말단에 부착시켜 호스를 제조한다(호스의 외부 직경은 10.5mm이다).

혼다 캄파니(Honda Co.)의 진품 브레이크 오일 DOT-4를 호스에 채우고, 주파수가 70m/min인 충격압 0 내지 100kgf/cm²을 100℃에서 호스를 적용하고, 호스가 파괴되어 브레이크 오일이 누출될 때까지 그 수치의 충격압력을 반복적용한다. 결과적으로 시험된 모든 브레이크 호스에 그 수치의 충격압력을 30,000회 반복 적용했을 때 오일이 누출된 경우는 없는 것으로 밝혀졌다.

본 발명의 PVA 성유는 강도, 초기 모듈러스 및 피로저항성이 우수하므로, 본 성유는 PVA 성유가 전형적으로 적용되는 오일 브레이크 호스 및 컨베이어 벨트와 같은 고무 제품용 강화재로서, 그리고 시멘트 및 플라스틱 제품용 강화재로서 다양하게 적용되어 사용될 수 있다.

제조방법에 따라, 강도, 초기 모듈러스 및 피로저항성이 우수한 PVA 성유가, 중합도가 1500 내지 3000인 시판중인 PVA를 사용하여 저렴하면서도 생산성이 높게 제조된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

겔 탄성 모듈러스가 0.05×10^{-3} 내지 8.0×10^{-3} g/cm³·dr이고 고온수축률(Wsr)이 10% 내지 85%이며 강도가 4g/d 이상인 폴리비닐 알콜계 성유.

청구항 2

제1항에 따르는 폴리비닐 알콜계 성유를 포함하는 고무용 강화재.

청구항 3

제1항에 따르는 폴리비닐 알콜계 성유를 포함하는 오일 브레이크 호스용 강화재.

청구항 4

제1항에 따르는 폴리비닐 알콜계 성유로 강화된 오일 브레이크 호스.

청구항 5

폴리비닐 알콜계 중합체를 기준으로 하여 0.025 내지 0.4중량%의 황산암모늄을 함유하는 폴리비닐 알콜계 중합체의 용액을 건식 방사하여 건조시킨 다음, 생성된 성유를, 연신온도 100℃ 내지 210℃, 연신장력 0.7 내지 2g/d, 연신비 7이상 및 $3.25 \leq \log X - \log T \leq 3.45$ (여기서, X는 중합체의 중합도이고, T는 열연신기에서의 체류시간이다)의 조건에서 연신시키고, 210 내지 250℃의 온도에서 열처리하여 가교결합을 유도함을 포함하는, 폴리비닐 알콜계 성유의 제조방법.

청구항 6

50:50 내지 80:20 비율의 황산암모늄과 인산암모늄을 도합 0.05 내지 0.5중량% 함유하는 폴리비닐 알콜계 중합체 용액을 건식 방사하여 건조시킨 다음, 생성된 성유를, 연신온도 100℃ 내지 210℃, 연신장력 0.7 내지 2g/d, 연신비 7이상 및 $3.25 \leq \log X - \log T \leq 3.45$ (여기서, X는 중합체의 중합도이고, T는 열연신기에서의 체류시간이다)의 조건에서 연신시키고, 210 내지 250℃의 온도에서 열처리하여 가교결합을 유도함을 포함하는, 폴리비닐 알콜계 성유의 제조방법.